







Use of alpha- and/or beta-tocopherol (vitamin E) for the stabilisation of polyether polyols

Patent number: EP0705872
Publication date: 1996-04-10
Inventor: GUPTA PRAMOD DR (DE); RABE HANSJUERGEN DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **International:** C08K5/15
- **European:** C08G18/28; C08K5/00P6; C08K5/1545; C08K5/18
Application number: EP19950114878 19950921
Priority number(s): DE19944435474 19941004

Also published as:

 US5695689 (A1)
 JP8113701 (A)
 EP0705872 (A3)

Cited documents:

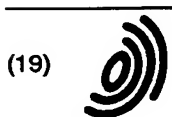
 WO9310178
 EP0312927
 DE3725926
 DE4233973

Report a data error here

Abstract of EP0705872

The use of alpha - and/or beta -tocopherol (Vitamin E) as a stabiliser for polyether-polyols with a mol. wt. of 300-10000, opt. in combination with octylated diphenylamine, is claimed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 705 872 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(51) Int. Cl.⁶: **C08K 5/15**

(21) Anmeldenummer: **95114878.2**

(22) Anmeldetag: **21.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: **04.10.1994 DE 4435474**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Gupta, Pramod, Dr.**
D-50181 Bedburg (DE)
• **Rabe, Hansjürgen, Dr.**
D-51381 Leverkusen (DE)

(54) **Verwendung von alpha- und/oder beta-Tocopherol (Vitamin E) zur Stabilisierung von Polyetherpolyolen**

(57) α - und/oder β -Tocopherol (Vitamin E) eignet sich ausgezeichnet als Stabilisator für Polyetherpolyole mit Molgewichten von 300 bis 10 000 gegebenenfalls in Kombination mit octylierten Diphenylaminen.

EP 0 705 872 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von α - und/oder β -Tocopherol (Vitamin E) als Stabilisator für Polyetherpolyole und für daraus hergestellte Polyurethane.

Stabilisatoren bzw. Antioxidantien für Polyetherpolyole und Polyurethane sind wohl bekannt und umfassen sterisch gehinderte Phenole, Bisphenole, Dialkyldiphenylamine, Phenothiazine, Phosphite bzw. Gemische von Vertretern aus diesen Substanzklassen (vgl. z.B. US 4 070 304, US 4 444 676, DE 2 557 619, EP 38 876).

Die Wirksamkeit der Antioxidantien ist einerseits durch die Substanzklasse (Diphenylamine, Phenothiazine, sterisch gehinderte Phenole), andererseits durch die Substratverträglichkeit bestimmt. Am häufigsten findet 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol (BHT) allein oder in Kombination mit weiteren Verbindungen der angeführten Stabilisatorklassen Verwendung zur Stabilisierung von Polyetherpolyolen. Auch die Verwendung von 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-propionsäure ist bekannt (BHP) (s. DE 3 3842 945).

Nachteil von BHT ist die relativ hohe Flüchtigkeit und Migrationstendenz in Polyurethane umhüllende Substrate sowie die daraus resultierende starke Gelbfärbung der Substrate in NO_x -belasteter Atmosphäre. Stabilisatoren ohne diese Nachteile sind daher von Interesse, und es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Materialien bereitzustellen.

Bekannt sind auch Gemische aus mindestens einem sterisch gehinderten Amin mit UV-Absorbern und Antioxidantien aus den Klassen der sterisch gehinderten Phenole, Phosphite und des Vitamins E und seiner Derivate (EP 0 312 927 und DE 3 725 926). Ebenfalls beschrieben werden Stabilisatoren für polymere Verbindungen, bestehend aus Gemischen von Mono- oder Diphosphit oder -Phosphoniten, α -Tocopherol (oder seinen Derivaten) und einem Lichtstabilisator aus der Gruppe der polymeren, ein sterisch gehindertes Amin enthaltenden Polysiloxane (DE 4 233 973).

Überraschenderweise wurde gefunden, daß α - und/oder β -Tocopherol alleine ausgezeichnet als stabilisierendes Antioxydans bei der Herstellung von Polyetherpolyolen mit Molekulargewichten von 300 bis 10 000, bevorzugt 500 bis 7 000, geeignet ist. Je nach Grundaufbau des Polyetherpolyols sind 0.01 bis 1.0, bevorzugt 0.4 bis 0.8, Gew.% wirksam. Eine synergistische Wirkung zeigt sich bei Mitverwendung von OCD (Octyliertes Diphenylamin). In diesem Falle können 0.01 bis 0.5, bevorzugt 0.02 bis 0.2, Gew.% α - und/oder β -Tocopherol und 0.01 bis 0.5, bevorzugt 0.02 bis 0.2, Gew.% OCD, bezogen auf das Polyetherpolyol zum Einsatz gelangen.

α - und/oder β -Tocopherol, die in fester und flüssiger Form im Handel erhältlich sind, eignen sich bei allen gebräuchlichen Polyetherpolyolen, wie z.B. mono-, di-, tri-, tetra- und hexafunktionellen Polyetherpolyolen sowie Polyetherpolyolen gebrochener Funktionalität, die durch Umsetzung von Epoxiden, wie Ethylen- und Propylenoxid, mit Kombinationen von Starteralkoholen, wie

Glycerin oder Trimethylolpropan, hergestellt werden. Diese Polyetherpolyole können aus herkömmlichen Epoxiden in reiner Form oder in beliebigen Kombinationen hergestellt sein (s. z.B. G. Oertel, Kunststoff-Handbuch, Band F, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München, 1993, S. 58 ff.). Die so hergestellten bzw. stabilisierten Polyetherpolyolen und nach üblichen Rezepturen gefertigte Polyurethane bzw. Polyurethanschaumstoffe zeigen ein verbessertes Verhalten gegen Kernfärbung und bleiben indifferent hinsichtlich Gelbfärbung von Umhüllungen (Textil, Leder) unter Einwirkung von NO_x -Gasen (Industrie- bzw. verkehrsreiche Gegenden). Derartige Verfärbungen treten bei üblicherweise mit BHT stabilisierten Polyetherpolyolen und daraus hergestellten PU-Schaumstoffen häufig auf. Sie werden hervorgerufen durch die Migrationstendenz des BHT, das in den Umhüllungen (Textil, Leder) bei Feuchteeinwirkung mit NO_x zu stark gelben Farbstoffen reagiert.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden (%-Angaben bedeuten jeweils Gew.-%-Angaben).

Beispiele

Beispiel 1

Ein langkettiger EO (Ethylenoxid) und PO (Propylenoxid) enthaltender Polyether der OH-Zahl 46, Molgewicht ca. 4 000 mit sekundären Hydroxylgruppen wurde hergestellt mit:

- a) 0,3 % α -Tocopherol (Vitamin E)
- b) 0,1 % α -Tocopherol und 0,1 % octyliertes Diphenylamin (Vulkanox OCD® der Fa. Bayer AG)
- c) 0,1 % octyliertes Diphenylamin (Vulkanox OCD®)

Alle Polyetherpolyole wurden mit einer für Weichschaum nach dem Stand der Technik üblichen Rezeptur verschäumt und zeigten in einem speziellen Heißlufttest um die Einblasstelle eine Verfärbung von:

- a) 6 cm² gelb
- b) 2 cm² gelb
- c) 60 cm² gelb, 18 cm² braun

Die Vorgabetemperatur der Heißluft betrug 202°C, die Temperatur im Schaum bei a) und b) 202°C, bei c) 206°C.

Ein "Gelbtest" mit Frottierstoff umhüllten Schaummustern ergab bei a) und b) keine Gelbfärbung des Stoffes, bei c) eine leichte Rosafärbung des Schaums im Bereich der Umluftströmung.

Beispiel 2

Ein langkettiger EO und PO enthaltender Polyether der OH-Zahl 35, Molgewicht ca. 5 000, mit primären Hydroxylgruppen wurde hergestellt mit:

5

- a) 0,05 % α -Tocopherol und 0,05 % octyliertem Diphenylamin
- b) 0,2 % 3,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Vulkanox KB®) und 0,1 % octyliertem Diphenylamin (Vulkanox OCD®).

10

Die Polyether wurden mit einer für Weichschaum nach dem Stand der Technik entsprechenden Rezeptur verschäumt und zeigten in einem speziellen Heißlufttest um die Einblasstelle folgende Verfärbungen:

15

- a) Spur gelb
- b) 55 cm² gelb, 12 cm² braun

20

Hier zeigt sich auch eine deutliche Überlegenheit der Kombination α -Tocopherol/octyliertes Diphenylamin gegenüber einer konventionellen BHT-Kombination. Ein "Gelbtest" mit Frottierstoff umhüllten Schaummustern ergab bei:

25

- a) keine Verfärbung des Stoffes
- b) charakteristische Gelbfärbung im Bereich der Umluftströmung.

30

Patentansprüche

1. Verwendung von α - und/oder β -Tocopherol (Vitamin E) als Stabilisator für Polyetherpolyole mit Molgewicht von 300 bis 10 000 gegebenenfalls in Kombination mit octyliertem Diphenylamin.
2. Verwendung von α - und/oder β -Tocopherol gemäß Anspruch 1 in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an zu stabilisierendes Polyetherpolyol.

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 705 872 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(51) Int. Cl.⁶: **C08K 5/15**

(43) Veröffentlichungstag A2:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(21) Anmeldenummer: **95114878.2**

(22) Anmeldetag: **21.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: **04.10.1994 DE 4435474**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Gupta, Pramod, Dr.**
D-50181 Bedburg (DE)
- **Rabe, Hansjürgen, Dr.**
D-51381 Leverkusen (DE)

(54) **Verwendung von alpha- und/oder beta-Tocopherol (Vitamin E) zur Stabilisierung von Polyetherpolyolen**

(57) α - und/oder β -Tocopherol (Vitamin E) eignet sich ausgezeichnet als Stabilisator für Polyetherpolyole mit Molgewichten von 300 bis 10 000 gegebenenfalls in Kombination mit octylierten Diphenylaminen.

EP 0 705 872 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 4878

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO-A-93 10178 (DOW CHEMICAL COMPANY) * Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 3; Ansprüche 1,5,6,9 *	1,2	C08K5/15
X,D	EP-A-0 312 927 (BASF AG) * Seite 4, Zeile 8 - Zeile 19; Ansprüche *	1,2	
X,D	DE-A-37 25 926 (BASF AG) * Seite 5, Zeile 29 - Zeile 34; Ansprüche 1,3 *	1,2	
X,D	DE-A-42 33 973 (SANDOZ AG) * Seite 5, Zeile 33 - Zeile 41; Anspruch 1 *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 11.März 1996	Prüfer Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (3.12.1994) (P.O.C.)